



TITLE:

Vibronic Coupling Density as a Chemical Reactivity Index and Other Aspects(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Haruta, Naoki

CITATION:

Haruta, Naoki. Vibronic Coupling Density as a Chemical Reactivity Index and Other Aspects. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19741>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	春田 直毅
論文題目	Vibronic Coupling Density as a Chemical Reactivity Index and Other Aspects (反応性指標としての振電相互作用密度及びその他の諸相)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、振電相互作用密度理論を用いた化学反応の領域選択性の解析、有機EL（エレクトロルミネセンス）デバイスにおける発光機構の解析、及び、振電相互作用密度の基礎理論構築に関する研究をまとめたものであって、第1部5章、第2部2章、第3部3章の全10章からなる本編と、緒言、及び、結言で構成されている。</p> <p>緒言では、振電相互作用の定義とその解析手法である振電相互作用密度理論について述べている。また、化学反応の領域選択性に関する既存の理論について説明を行い、それらの問題点を指摘している。さらに、それらの問題点を克服するために、振電相互作用を考慮した反応性指標が必要となることを述べている。</p> <p>第1部では、振電相互作用密度を反応性指標として用いることで、フロンティア軌道理論が有効でないカーボンクラスターの領域選択性を説明している。第1部第1章では、フラーレン C_{60} に対するブタジエン多段階環化付加反応の領域選択性を議論している。多段階環化付加反応で生成されるいずれの多付加体においても、反応部位である [6, 6] 結合上に局在した振電相互作用密度が現れることを示している。また、それらの分布はエチレンの振電相互作用密度と同じ形状を有しており、C_{60} 多付加体がジエノフィルとして働くことを示している。第1部第2章では、C_{60} に対する環化付加反応、及び一付加体に対する環化付加反応の領域選択性を定量的に議論している。各炭素結合の局在伸縮モードを仮想的な反応モードとして、そのモードに対する振電相互作用の大きさを計算することで、一付加体及び二付加体の異性体生成比を説明している。第1部第3章では、高次フラーレン C_{70} の環化付加反応における領域選択性を解析している。C_{70} は8種類の炭素結合を有するが、特定の結合で反応性が高いことが実験的に知られている。C_{60} と同様、エチレン形状の振電相互作用密度がこれらの反応部位に局在して現れることを示している。第1部第4章では、金属内包フラーレン $La_2@C_{80}$ に対する求核的及び求電子的環化付加反応の領域選択性を議論している。いずれの反応においても、反応部位にエチレン型の振電相互作用密度が現れることを示している。第1部第5章では、ナノグラフェンに対する無水マレイン酸の環化付加反応について解析を行い、ブタジエン形状の振電相互作用密度が、反応部位となるベイ領域に局在して現れることを示している。また、過去の実験報告によると、ペリレン二付加体を合成するには、無水マレイン酸を第一付加させた後、脱炭酸が必要となるが、これについても振電相互作用密度解析に基づ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	春田 直毅
<p>いて説明している。</p> <p>第2部では、ジベンゾフェナジンのメカノケミカル合成における反応機構の推定を行っている。第2部第1章では、振電相互作用密度解析を用いて、反応分子フェニレンジアミン及びフェナントレンキノンの領域選択性を説明している。さらに、フェニレンジアミンの配座異性体間の反応性の違いを議論し、それに基づき、メカノケミカル条件では熱的条件と異なり、段階反応だけでなく協奏反応も進行することを予測している。第2部第2章では、遷移状態計算により、段階反応及び協奏反応の反応障壁を比較している。協奏反応では、反応モードと直交する対称性低下モードに関して反応経路が不安定となるが、外力により不安定性が消失することを明らかにしている。</p> <p>第3部では、振電相互作用密度に関する計算理論の確立、振電相互作用密度の概念的拡張、及び振電相互作用密度解析を用いた有機EL材料における発光機構の推定を行っている。第3部第1章では、振電相互作用密度の計算理論について議論している。振電相互作用密度計算はヘルマン・ファイマンの定理に基づいて行われるが、一般に原子軌道線型結合（LCAO）近似波動関数ではヘルマン・ファイマンの定理は成立しない。ヤーン・テラー系において、空間対称性を破ったLCAO近似波動関数を用いることにより、ヘルマン・ファイマンの定理の破れが改善されることを明らかにしている。さらに、フローティング基底を用いた計算結果との比較から、空間対称性を破る限りLCAO近似を用いたとしても、価電子軌道を主とする振電相互作用密度計算に影響は生じないことを明らかにしている。第3部第2章では、有限温度グランドカノニカルアンサンブル密度汎関数理論を用いて、純粋状態でのみ定義されていた振電相互作用定数及び密度を、混合状態にも適用可能な熱力学的振電相互作用定数及び密度に拡張している。第3部第3章では、ビスアントラセン誘導体BD1の高いEL発光効率の原因を議論している。励起状態計算及び振電相互作用定数計算により、BD1の高次三重項状態と低次三重項状態の間の無輻射遷移は抑制され、同時に、高次三重項状態と一重項励起状態の間のエネルギーが接近していることを示している。この計算結果から、BD1のEL発光機構として、高次三重項からの逆系間交差を経由した蛍光機構を提案している。さらに、振電相互作用密度解析により、三重項間の無輻射遷移抑制の原因を明らかにし、無輻射遷移抑制のための一般条件を導出している。</p> <p>結言では、本論文で得られた成果について要約を行っている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、振電相互作用密度理論を用いた化学反応の領域選択性の解析、有機ELデバイスにおける発光機構の解析、及び振電相互作用密度の基礎理論構築に関する研究についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 振電相互作用密度を反応性指標として用いることで、フロンティア軌道理論が有効でないカーボンクラスターの領域選択性を定性的に説明出来ることを明らかにした。さらに、反応に寄与する振電相互作用の大きさを見積もることで、フラレン環化付加反応における異性体生成比を定量的に説明出来ることを示した。ここで確立された反応性指標としての振電相互作用密度は、領域選択性の理論予測を大きく発展させるものであり、今後、一般の反応への応用が期待される。
2. 振電相互作用密度解析及び遷移状態計算に基づき、ジベンゾフェナジンのメカノケミカル合成における反応機構を解析し、熱的条件では段階反応のみが進行する一方で、メカノケミカル条件では協奏反応も進行し得ることを示唆している。
3. ヤーン・テラー系において、空間対称性を破った原子軌道線型結合 (LCAO) 近似波動関数を用いることで、ヘルマン・ファインマンの定理の破れが改善されることを示した。さらに、フローティング基底を用いた結果との比較から、空間対称性を破る限り LCAO 近似を用いたとしても、振電相互作用密度計算にはヘルマン・ファインマンの定理の破れの影響が生じないことを明らかにした。
4. 純粋状態でのみ定義されていた振電相互作用定数及び密度を、混合状態にも適用可能な熱力学的振電相互作用定数及び密度に拡張した。
5. ビスアントラセン誘導体 BD1 の高い EL 発光効率の原因が高次三重項からの逆系間交差を経由した蛍光機構にあることを、励起状態計算及び振電相互作用定数計算により示した。さらに、振電相互作用密度解析を用いることで、この発光機構の必要条件である高次三重項と低次三重項の間の無輻射遷移抑制の原因を明らかにした。ここで示された発光機構は、今後の材料開発に新たな設計指針を与えるものである。

以上、本論文は、化学反応及び発光現象における振電相互作用の影響を明らかにし、それに基づいた反応領域選択性予測や発光機構推定を可能にするものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年2月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、未公表箇所が全て論文掲載されるに至るまでの間、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日：平成28年3月23日